

FLUORINE-CONTAINING POLYMER DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING THE FLUORINE-CONTAINING POLYMER DISPERSION

Publication number: JP2004075979

Publication date: 2004-03-11

Inventor: TATEMOTO MASANAGA; INO TADASHI; ARASE TAKUYA

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- international: *B01D61/14; C08F6/00; C08F8/00; C08F14/18; C08F16/14; C08J5/18; C08K5/05; C08L27/12; C09D127/00; C09D127/12; C09D127/18; C09D129/10; C09D201/02; H01M4/86; H01M8/10; C09D127/12; B01D61/14; C08F6/00; C08F8/00; C08F14/00; C08F16/00; C08J5/18; C08K5/00; C08L27/00; C09D127/00; C09D127/12; C09D127/18; C09D129/00; C09D201/02; H01M4/86; H01M8/10; C09D127/12; (IPC1-7): C08F8/00; B01D61/14; C08F6/00; C08F14/18; C08F16/14; C08J5/18; C08K5/05; C08L27/12; C09D127/00; C09D127/12; C09D127/18; C09D129/10; C09D201/02; H01M4/86; H01M8/10*

- european:

Application number: JP20030056187 20030303

Priority number(s): JP20030056187 20030303; JP20020175442 20020617

Report a data error here

Abstract of JP2004075979

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorine-containing polymer dispersion, comprising subjecting a fluorine-containing polymer precursor having an acid salt-type group to acid treatment and alkali treatment in an aqueous dispersion.

SOLUTION: This method for producing the fluorine-containing polymer dispersion includes an acid treatment process for conducting ultrafiltration by adding an acid to the aqueous dispersion containing the fluorine-containing polymer precursor, wherein the fluorine-containing polymer precursor has -SO<SB>3</SB>X and/or -COOZ (X and Z are each M or NR<SB>4</SB>; Rs are identical to or different from each other, and each H or a 1-4C alkyl; and M is a metal with L valences), and the acid treatment process comprises changing -SO<SB>3</SB>X into -SO<SB>3</SB>H and/or changing -COOZ into -COOH.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75979

(P2004-75979A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08F 8/00

C08F 8/00

4D006

B01D 61/14

B01D 61/14 500

4F071

C08F 6/00

C08F 6/00

4J002

C08F 14/18

C08F 14/18

4J038

C08F 16/14

C08F 16/14

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-56187 (P2003-56187)

(22) 出願日 平成15年3月3日(2003.3.3)

(31) 優先権主張番号 特願2002-175442 (P2002-175442)

(32) 優先日 平成14年6月17日(2002.6.17)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男

(74) 代理人 100115820

弁理士 渡辺 みのり

(72) 発明者 建元 正祥

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 伊野 忠

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリマー分散体及び含フッ素ポリマー分散体製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】酸塩型基を有する含フッ素ポリマー前駆体に水系の分散体中で酸処理及びアルカリ処理を行う含フッ素ポリマー分散体製造方法を提供。

【解決手段】含フッ素ポリマー前駆体を含む水系分散体に酸を添加して限外 過を行う酸処理工程を有する含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、上記含フッ素ポリマー前駆体は、 $-SO_3X$ 及び/又は $-COOZ$ (X 、 Z は、 M 又は NR_4 を表し、 R は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基、 M は、L価の金属を表す)を有するものであり、上記酸処理工程は、上記 $-SO_3X$ を $-SO_3H$ に変化させるもの、及び/又は、上記 $-COOZ$ を $-COOH$ に変化させるものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

含フッ素ポリマー前駆体を含む水系分散体に酸を添加して限外 過を行う酸処理工程を有する含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、

前記含フッ素ポリマー前駆体は、 $-\text{SO}_3\text{X}^1$ 及び/又は $-\text{COO}\Sigma^1$ (X^1 は、 M^1 、 L 又は $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 Σ^1 は、 M^2 、 L 又は $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 M^1 及び M^2 は、同一又は異なって、 L 価の金属を表し、前記 L 価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属である。) を有するものであり、

前記酸処理工程は、前記 $-\text{SO}_3\text{X}^1$ を $-\text{SO}_3\text{H}$ に変化させるもの、及び/又は、前記 $-\text{COO}\Sigma^1$ を $-\text{COOH}$ に変化させるものである

ことを特徴とする含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項2】

限外 過は、処理液量を保持するように水添加を行う操作(A)、及び、処理液のPHが3以下であるように酸を添加する操作(B)を行うことからなるものである請求項1記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項3】

更に、アルカリを用いて処理するアルカリ処理工程を有する請求項1又は2記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項4】

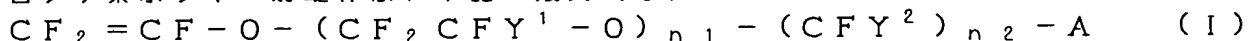
アルカリは、 M^3 又は $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ (M^3 は、 L 価の金属を表し、前記 L 価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属であり、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。) を有する化合物であり、 $-\text{SO}_3\text{H}$ を $-\text{SO}_3\text{X}^2$ (X^2 は、前記 M^3 、 L 又は前記 $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ を表す。) に変化させるもの、及び/又は、 $-\text{COOH}$ を $-\text{COO}\Sigma^2$ (Σ^2 は、前記 M^3 、 L 又は前記 $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ を表す。) に変化させるものである請求項3記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項5】

アルカリは、 $\text{M}^3(\text{OH})\text{L}$ 又は $\text{NR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}(\text{OH})$ である請求項4記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項6】

含フッ素ポリマー前駆体は、下記一般式(I)



(式中、 Y^1 は、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 $n1$ は、0～3の整数を表す。 $n1$ 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、ハロゲン原子を表す。 $n2$ は、1～5の整数を表す。 $n2$ 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。 A は、 $-\text{SO}_3\text{M}^1$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 、 $-\text{COO}\text{M}^2$ 、 $-\text{COONR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ を表す。 M^1 及び M^2 は、同一又は異なって、 L 価の金属を表し、前記 L 価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属である。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。) で表されるフルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られるものである請求項1、2、3、4又は5記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項7】

含フッ素ポリマー前駆体は、フルオロビニルエーテル誘導体と含フッ素エチレン性単量体とを重合して得られた2元以上の共重合体である請求項6記載の含フッ素ポリマー分散体

製造方法。

【請求項 8】

含フッ素エチレン性単量体は、下記一般式 (I I)



(式中、 R_f^1 は、フッ素原子、塩素原子、 R_f^2 又は OR_f^2 を表す。 R_f^2 は、エーテル酸素を有していてもよい炭素数 1～9 の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。) で表されるパーハロエチレン性単量体である請求項 7 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 9】

パーハロエチレン性単量体は、テトラフルオロエチレンである請求項 8 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 10】

Y^1 は、トリフルオロメチル基であり、 Y^2 は、フッ素原子であり、 n_1 は、0 又は 1 であり、 n_2 は、2 である請求項 6、7、8 又は 9 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法。

【請求項 11】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の含フッ素ポリマー分散体製造方法により製造されたものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体。

【請求項 12】

請求項 11 記載の含フッ素ポリマー分散体と、メタノール、エタノール、フロパノール及びテトラフルオロフロパノールからなる群より選択される少なくとも 1 種のアルコールとからなることを特徴とする膜形成用分散体組成物。

【請求項 13】

請求項 11 記載の含フッ素ポリマー分散体又は請求項 12 記載の膜形成用分散体組成物を用いてキャスト製膜を行うことにより得られたものであることを特徴とする膜。

【請求項 14】

請求項 11 記載の含フッ素ポリマー分散体又は請求項 12 記載の膜形成用分散体組成物を多孔性支持体中含浸させたのち、液状媒体を除去することにより得られたものであることを特徴とする膜。

【請求項 15】

含フッ素ポリマーと活性物質とからなる活性物質固定体であって、請求項 11 記載の含フッ素ポリマー分散体又は請求項 12 記載の膜形成用分散体組成物と、前記活性物質とからなる液状組成物を基材に塗装することにより得られたものであることを特徴とする活性物質固定体。

【請求項 16】

活性物質は、触媒である請求項 15 記載の活性物質固定体。

【請求項 17】

触媒は、白金を含有する金属である請求項 16 記載の活性物質固定体。

【請求項 18】

請求項 16 又は 17 記載の活性物質固定体を有することを特徴とする電解質膜。

【請求項 19】

請求項 18 記載の電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

30

40

50

本発明は、含フッ素ポリマー分散体及び含フッ素ポリマー分散体製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

スルホン酸基やカルボキシル基を有するフルオロポリマーは、近年、燃料電池、化学センサー等の電解質膜等の材料として注目されており、また、 $-SO_3Na$ 等のスルホン酸塩型基を有するフルオロポリマーは、食塩電解用イオン交換膜等としての用途がある。

【0003】

電解質膜等の製造において電解質膜の表面に触媒を固定させる媒体として、従来の有機溶媒を主体とするものに代わり、環境や作業の面から、フルオロポリマーの水分散体が求められている。フルオロポリマーの水分散体は、また、それ自体を溶液等として用いることができるので、キャスト製膜、含浸等に好適に用いることができ、幅広い用途がある。

【0004】

フルオロポリマーの水分散体を得る方法として、スルホン酸塩型基を有するフルオロポリマーを得る方法が開示されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照。）。

【0005】

しかしながら、スルホン酸基を有するフルオロポリマーを得るためには、スルホン酸塩型基をスルホン酸基に変換する必要がある。また、フルオロポリマーの水分散体に含まれる未反応の単量体、過剰の重合開始剤や乳化剤等の重合反応終了後の不要物を除去することが望ましい。

【0006】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2には、スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体を得る方法は記載されていない。

【0007】

スルホン酸基を有するフルオロポリマーの水分散体が知られている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、変換前の前駆体たる酸塩型基を有する含フッ素ポリマー前駆体の加水分解によるスルホン酸基への変換、又は、 Na 等のカチオンの変換を水媒体中で行うことの記載はない。

【0008】

【特許文献1】

特開2001-226436号公報

【特許文献2】

特開2001-226425号公報

【特許文献3】

特表2001-504872号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、酸塩型基を有する含フッ素ポリマー前駆体に水系の分散体中で酸処理及びアルカリ処理を行う含フッ素ポリマー分散体製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、含フッ素ポリマー前駆体を含む水系分散体に酸を添加して限外 過を行う酸処理工程を有する含フッ素ポリマー分散体製造方法であって、上記含フッ素ポリマー前駆体は、 $-SO_3X^1$ 及び/又は $-COO\Sigma^1$ (X^1 は、 M^1 、 L 又は $NR^1R^2R^3R^4$ を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 Σ^1 は、 M^2 、 L 又は $NR^5R^6R^7R^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 M^1 及び M^2 は、同一又は異なって、 L 価の金属を表し、上記 L 価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属である。) を有するものであり、上記酸処理工程は、上記 $-SO_3X^1$ を $-SO_3H$ に変化させるもの、及び/

10

20

30

40

50

又は、上記 $-COO\text{X}^1$ を $-COOH$ に変化させるものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体製造方法である。

【0011】

本発明は、また、上記含フッ素ポリマー分散体製造方法により製造されたものであることを特徴とする含フッ素ポリマー分散体である。

本発明は、また、上記含フッ素ポリマー分散体と、メタノール、エタノール、フロパノール及びテトラフルオロフロパノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールとからなることを特徴とする膜形成用分散体組成物である。

【0012】

本発明は、また、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物を用いてキャスト製膜を行うことにより得られたものであることを特徴とする膜である。 10

本発明は、また、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物を多孔性支持体中含浸させたのち、液状媒体を除去することにより得られたものであることを特徴とする膜である。

【0013】

本発明は、また、含フッ素ポリマーと活性物質とからなる活性物質固定体であって、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物と、上記活性物質とからなる液状組成物を基材に塗装することにより得られたものであることを特徴とする活性物質固定体である。

本発明は、また、上記活性物質固定体を有することを特徴とする電解質膜である。 20

本発明は、また、上記電解質膜を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池である。

以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、含フッ素ポリマー分散体を製造するためのものである。上記含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子が水系分散媒に分散されてなるものである。

本明細書において、上記「含フッ素ポリマー」とは、本発明の含フッ素ポリマー製造方法により後述の含フッ素ポリマー前駆体から誘導されるポリマーを意味する。 30

【0015】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、含フッ素ポリマー前駆体を含む水系分散体に酸を添加して限外過を行う酸処理工程を有するものである。

上記含フッ素ポリマー前駆体は、 $-SO_3X^1$ 及び/又は $-COO\text{X}^1$ を有するものである。

上記 $-SO_3X^1$ における X^1 は、 M^1_1/L 又は $NR^1R^2R^3R^4$ を表す。上記 M^1 は、 L 価の金属を表し、上記 L 価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属である。上記周期表の1族に属する金属〔アルカリ金属〕として、 Li 、 Na 、 K 、 CS 等が挙げられ、周期表の2族に属する金属〔アルカリ土類金属〕として、 Mg 、 Ca 等が挙げられ、周期表の4族に属する金属として、 Al 等が挙げられ、周期表の8族に属する金属として、 Fe 等が挙げられ、周期表の11族に属する金属として、 Cu 、 Ag 等が挙げられ、周期表の12族に属する金属として、 Zn 等が挙げられ、周期表の13族に属する金属として、 B 等が挙げられる。なかでも、アルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましい。 40

上記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。炭素数1～4のアルキル基としては特に限定されず、メチル基、エチル基、フロピル基、ブチル基、イソフロピル基、イソブチル基等が挙げられ、直鎖アルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。上記 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、何れもが上記アルキル基が好ましい。

【0016】

上記 $-COO\text{X}^1$ における X^1 は、 M^2_1/L 又は $NR^5R^6R^7R^8$ を表し、 M^2 は、 50

し価の金属を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数 1～4 のアルキル基を表す。上記 M^2 のし価の金属としては特に限定されず、例えば、上記 M^1 と同じもの等が挙げられるが M^1 と異なっているもよい。上記 M^2 のし価の金属としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属であることが好ましい。

【0017】

上記水系分散体は、含フッ素ポリマー前駆体を含むものである。上記水系分散体は、上記含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子が水系媒体に分散されてなるものである。本明細書において、上記水系分散体は、含フッ素ポリマー前駆体を分散質としている点で、含フッ素ポリマーからなる微粒子を分散質としている上述の含フッ素ポリマー分散体とは概念上異なるものである。本明細書において、上記水系媒体は、上記含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子が分散質として分散されている分散媒である点で、含フッ素ポリマーからなる微粒子が分散質として分散されている上述の含フッ素ポリマー分散体における水系分散媒とは、概念上異なるものである。

【0018】

上記酸処理工程は、上記水系分散体に酸を添加して限外 過を行うものである。上記限外 過は、通常、限外 過膜を有する限外 過装置を用いて行う。上記酸を添加することは、徐々に行うことが好ましく、例えば下記の操作 (A) 及び操作 (B) を行うことにより適切な添加を行うことができる。

【0019】

上記限外 過は、処理液量を保持するように水添加を行う操作 (A)、及び、処理液の pH が 8 以下であるように酸を添加する操作 (B) を行うことからなるものであることが好ましい。

【0020】

上記操作 (A) は、上述のように、処理液量を保持するように水添加を行うものである。本明細書において、上記「処理液」とは、水系分散体のうち、限外 過を行う対象となっているものを意味する。上記処理液は、上記限外 過を限外 過装置を用いて行う場合、限外 過装置内に投入した水系分散体のうち、上記限外 過装置が有する限外 過膜を透過していないものである。上記処理液量は、水系分散体の分散媒である水系媒体が、低分子量の不純物とともに、限外 過膜を通り抜けたり、限外 過膜に浸透したりして限外 過装置から排出されるので、減少する。本明細書において、上記「処理液量を保持する」とは、上記処理液量が一定又はほぼ一定の量であるようにすることを意味する。本明細書において、上記「水添加」とは、水を添加することを意味する。上記水添加に用いる水は、通常、水と称されるものであれば特に限定されないが、得られる含フッ素ポリマー分散体の純度を高めるため、純水であることが好ましい。上記操作 (A) は、限外 過装置を用いて限外 過を行う場合、通常、限外 過を行いつつ、排出された処理液量に応じて、限外 過装置のリザーバーから水を添加することにより行う。上記操作 (A) は、連続的に行ってもよいし、間欠的に行ってもよいが、連続的に行うことが好ましい。

【0021】

上記操作 (B) は、上述のように、処理液の pH が 8 以下であるように酸を添加するものである。本明細書において、上記「処理液の pH が 8 以下であるように酸を添加する」とは、処理液の pH を 8 以下に維持するように酸を添加することを意味する。上記操作 (B) は、処理液の pH が 8 を超えることがないように、酸を添加するものであり、処理液が pH 8 以下である状態において、pH 8 又は pH 8 未満である pH 8 の近傍にまで pH が上昇してくると、処理液の pH が 8 を超える前に酸を添加することにより行う。上記操作 (B) は、限外 過装置を用いて限外 過を行う場合、通常、限外 過を行いつつ、限外 過装置のリザーバーから酸を添加することにより行う。上記操作 (B) において、上記処理液の pH は、2 以下であることが好ましい。

【0022】

上記限外 過は、限外 過膜を有する限外 過装置を用いて低分子物質を除去する方法であれば特に限定されず、例えば遠心式限外 過法、循環式限外 過法等が挙げられる。上

10

20

30

40

50

記限外 過膜及び限外 過膜を有する限外 過装置は、除去する低分子物質の分子量、種類、水系媒体の種類、含フッ素ポリマーの分子量、種類等により適宜選択される。上記限外 過膜を有する限外 過装置としては、市販のものを好適に使用することができ、試験的には、例えば、Cen t r i P r e P（商品名、アミコン社製）、ミリタン（商品名、ミリポア社製）等が挙げられる。上記限外 過により、上記水系分散体に酸を添加することによって生成する塩を後述のように除去することができ、また、得られた含フッ素ポリマーの濃縮も行うことができる。

【0023】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法において、限外 過に用いる限外 過方法は、限外 過を行いながら、水添加を行う操作（A）、及び、処理液のPHが3以下であるように酸を添加する操作（B）を行うので、限外 過を行いながら水や酸を添加することができる循環式限外 過法であることが好ましい。

10

【0024】

上記酸処理工程は、上記含フッ素ポリマー前駆体が有する $-SO_3X^1$ を $-SO_3H$ に変化させるもの、及び／又は、上記 $-COOZ^1$ を $-COOH$ に変化させるものである。酸を添加することにより、上記 $-SO_3X^1$ 及び $-COOZ^1$ は、酸と反応して塩を生じるものである。しかし、 $-SO_3X^1$ と酸との反応、及び、 $-COOZ^1$ と酸との反応は可逆反応であるので、 $-SO_3H$ と塩の反応、及び、 $-COOH$ と塩との反応も起こると考えられる。上記水系分散体に限外 過を行うことで、水系分散体から塩を除去することができ、 $-SO_3X^1$ と酸との反応の化学平衡、及び、 $-COOZ^1$ と酸との反応の化学平衡をそれぞれ、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ を生成する方に移動させることができると思われる。上述のように、化学平衡を移動させることにより、 $-SO_3X^1$ と酸との反応、及び、 $-COOZ^1$ と酸との反応を更に促進させることができる。

20

【0025】

上記酸処理工程に用いる酸としては、上記 $-SO_3X^1$ を $-SO_3H$ に変化させること、及び／又は、上記 $-COOZ^1$ を $-COOH$ に変化させることができるものであれば特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、フロビオン酸等の有機酸等が挙げられる。

【0026】

上記酸処理工程は、上述のように、水系分散体に酸を添加して限外 過を行うものであることから、含フッ素ポリマー前駆体が有する上記 $-SO_3X^1$ を $-SO_3H$ に変化させること、及び／又は、上記 $-COOZ^1$ を $-COOH$ に変化させることが可能となる。上記酸処理工程により、上記 $-SO_3H$ 及び／又は $-COOH$ を有する含フッ素ポリマーを含む含フッ素ポリマー分散体を得ることができる。本明細書において、上記 $-SO_3H$ 及び／又は $-COOH$ を有する含フッ素ポリマーを「含フッ素ポリマー（P）」という。本明細書において、上記 $-SO_3H$ 及び／又は $-COOH$ を「酸型基」ということがある。

30

【0027】

本発明において、上記酸処理工程により、含フッ素ポリマー前駆体が水系分散体であっても、上記 $-SO_3X^1$ を $-SO_3H$ に変化させることができ、上記 $-COOZ^1$ を $-COOH$ に変化させることができる。

40

【0028】

含フッ素ポリマー前駆体を含む上記水系分散体は、含フッ素ポリマー前駆体を重合することにより生じた低分子化合物や、未反応の単量体、過剰の重合開始剤や乳化剤等の重合反応終了後の不要物を含んでいることがある。上記水系分散体は、上記酸を添加する前に限外 過を行い、上述の不要物を予め除去しておくことが好ましいこともあるが、酸処理後にすべての不純物を限外 過により除去してもよい。上記限外 過は、通常の方法により行うことができる。

【0029】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、更に、アルカリを用いて処理するアルカリ

50

処理工程を有するものであってもよい。

上記アルカリ処理工程は、上記酸処理工程により得られた含フッ素ポリマー（P）を含む含フッ素ポリマー分散体に対して行うものである。

【0030】

上記アルカリ処理工程は、含フッ素ポリマー（P）が有する $-SO_3H$ を $-SO_3X^2$ に変化させるもの、及び／又は、 $-COOH$ を $-COO\text{区}^2$ に変化させるものである。上記 X^2 及び上記 区^2 は、 M^3 、 リ 又は $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ を表し、上記 M^3 は、 リ 価の金属を表し、上記 リ 価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属であり、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。

上記 M^3 の リ 価の金属としては特に限定されず、例えば、上記 M^1 と同じもの等が挙げられ、上記 M^1 の リ 価の金属、上記 M^2 の リ 価の金属、及び、上記 M^3 の リ 価の金属は、同一であっても異なっていてよい。上記 M^3 の リ 価の金属としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましい。

【0031】

上記アルカリ処理工程において、上記アルカリは、含フッ素ポリマー（P）を含む含フッ素ポリマー分散体のPHが12以上であるように添加することが好ましい。アルカリを添加した後は、 $-SO_3H$ とアルカリとの反応、及び／又は、 $-COOH$ とアルカリとの反応を促進させるため、含フッ素ポリマー（P）を含む含フッ素ポリマー分散体をすすることが好ましい。

【0032】

上記アルカリ処理工程は、含フッ素ポリマー（P）を含む含フッ素ポリマー分散体にアルカリを添加してアルカリ処理を行った後、限外過を行うことが好ましい。上記アルカリ処理工程における限外過は、必要とする含フッ素ポリマー分散体の液量によって、水添加を行ってもよい。上記水添加は、上記酸処理工程における上記操作（A）と同様に行うことができる。

【0033】

上記アルカリとしては、上記 $-SO_3H$ を $-SO_3X^2$ に変化させること、及び／又は、上記 $-COOH$ を $-COO\text{区}^2$ に変化させることができるものであれば特に限定されず、例えば、 M^3 又は $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ を有する化合物等が挙げられる。上記アルカリは、 $M^3(OH)\text{リ}$ 又は $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}(OH)$ であることが好ましく、例えば、 $NaOH$ 、 $N(CH_3)_4OH$ 等であってもよく、必要に応じて選択されるべきものである。

上記 $-SO_3X^2$ における X^2 、及び、上記 $-COO\text{区}^2$ における 区^2 は、上記アルカリ処理工程に用いたアルカリに由来するものである。

【0034】

上記アルカリ処理工程は、上述のように、水系分散体にアルカリを用いて処理するものであるので、含フッ素ポリマー前駆体に酸処理工程を施し得られた含フッ素ポリマーが有する上記 $-SO_3H$ を $-SO_3X^2$ に変化させること、及び／又は、上記 $-COOH$ を $-COO\text{区}^2$ に変化させることが可能となる。本明細書において、上記 $-SO_3X^2$ 及び／又は上記 $-COO\text{区}^2$ を「酸塩型変換基」ということがある。

【0035】

上記アルカリ処理工程は、所望する含フッ素ポリマー分散体における含フッ素ポリマーが $-SO_3X^2$ 、及び／又は、 $-COO\text{区}^2$ を有するものである場合、上記酸処理工程の後に含フッ素ポリマー（P）を含む含フッ素ポリマー分散体に対して行うものである。

【0036】

本発明において、上記アルカリ処理工程により、含フッ素ポリマー（P）が分散体であっても、上記 $-SO_3H$ を $-SO_3X^2$ に変化させることができ、上記 $-COOH$ を $-COO\text{区}^2$ に変化させることができる。

【0037】

10

20

30

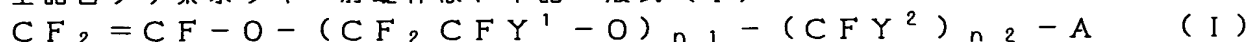
40

50

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上述のように酸処理工程、次いでアルカリ処理工程を経ることにより、含フッ素ポリマー前駆体が有していた $-SO_3X^1$ 及び／又は $-COOZ^1$ における X^1 及び／又は Z^1 のカチオンを、プロトン $[H^+]$ に一旦交換する過程を経て、 $-SO_3X^2$ 及び／又は $-COOZ^2$ における X^2 及び／又は Z^2 のカチオンに交換することを水系の分散体中で容易に行うことを可能にするものである。

【0038】

上記含フッ素ポリマー前駆体は、下記一般式(I)



(式中、 Y^1 は、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を表す。 $n1$ は、0～3の整数を表す。 $n1$ 個の Y^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^2 は、ハロゲン原子を表す。 $n2$ は、1～5の整数を表す。 $n2$ 個の Y^2 は、同一であってもよいし異なってもよい。 A は、 $-SO_3M^1$ 、 $-SO_3NR^1R^2R^3R^4$ 、 $-COOM^2$ 、 $-COONR^5R^6R^7R^8$ を表す。 M^1 及び M^2 は、同一又は異なって、Ⅰ価の金属を表し、上記Ⅰ価の金属は、周期表の1族、2族、4族、8族、11族、12族、13族に属する金属である。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表されるフルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られるものであることが好ましい。

【0039】

上記フルオロビニルエーテル誘導体は、上記一般式(I)における $n1$ が、0～3の整数を表すものである。上記 $n1$ は、0又は1であることが好ましい。上記一般式(I)における $n2$ は、1～5の整数を表す。上記 $n2$ は、2であることが好ましい。

【0040】

上記一般式(I)における Y^1 は、ハロゲン原子又はパーフルオロアルキル基を表し、 $n1$ 個の Y^1 は、同一であってもよいし、異なってもよい。上記一般式(I)における Y^2 は、ハロゲン原子を表し、 $n2$ 個の Y^2 は、同一であってもよいし、異なってもよい。上記 Y^1 及び Y^2 のハロゲン原子としては特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子の何れであってもよいが、好ましくは、フッ素原子である。上記パーフルオロアルキル基としては特に限定されず、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。上記一般式(I)において、 Y^1 は、トリフルオロメチル基であることが好ましく、 Y^2 は、フッ素原子であることが好ましい。

【0041】

上記一般式(I)における A は、 $-SO_3M^1$ 、 $-SO_3NR^1R^2R^3R^4$ 、 $-COOM^2$ 、 $-COONR^5R^6R^7R^8$ を表す。 M^1 及び M^2 は、上記と同じである。

上記フルオロビニルエーテル誘導体としては、上記一般式(I)における Y^1 がトリフルオロメチル基、 Y^2 がフッ素原子、 $n1$ が0又は1、及び、 $n2$ が2であるものが好ましい。

【0042】

上記含フッ素ポリマー前駆体が上記フルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られたものである場合、上述した酸処理工程において反応する $-SO_3X^1$ 及び／又は $-COOZ^1$ は、 $-SO_3X^1$ が上記一般式(I)で表されるフルオロビニルエーテル誘導体の $-SO_3M^1$ 、 $-SO_3NR^1R^2R^3R^4$ に由来し、 $-COOZ^1$ が上記一般式(I)で表されるフルオロビニルエーテル誘導体の $-COOM^2$ 、 $-COONR^5R^6R^7R^8$ に由来するものである。

本明細書において、上記一般式(I)における A を「酸塩型基」ということがある。上記「酸塩型基」は、含フッ素ポリマー前駆体が好ましくは有することとなる基であるのに対し、上述の「酸塩型変換基」は、上記酸塩型基を酸処理工程とアルカリ処理工程とにより変化させてなる基である点で、両者は概念上異なるものである。

【0043】

10

20

30

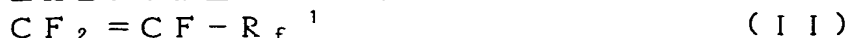
40

50

上記含フッ素ポリマー前駆体は、通常、上記フルオロビニルエーテル誘導体と、上記フルオロビニルエーテル誘導体と共重合可能なモノマーとの共重合体であり、上記フルオロビニルエーテル誘導体と含フッ素エチレン性単量体とを重合して得られる2元以上の共重合体であることが好ましい。上記含フッ素エチレン性単量体は、ビニル基を有するものである。特に限定されず、上記フルオロビニルエーテル誘導体とは異なるものである。

【0044】

上記含フッ素エチレン性単量体としては、例えば、下記一般式(I I)



(式中、 R_f^1 は、フッ素原子、塩素原子、 R_f^2 又は OR_f^2 を表し、 R_f^2 は、炭素数1~9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表されるハロエチレン性モノマー、下記一般式(I I I)



(式中、 Y^3 は、水素原子又はフッ素原子を表し、 Y^4 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、 R_f^3 又は $-\text{OR}_f^3$ を表す。 R_f^3 は、炭素数1~9のエーテル酸素を有していてもよい直鎖状又は分岐状のフルオロアルキル基を表す。) で表される水素含有フルオロエチレン性単量体等が挙げられる。

【0045】

上記含フッ素エチレン性単量体は、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ 、及び、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}_f^4$ (式中、 R_f^4 は、炭素数1~9のフルオロアルキル基又は炭素数1~9のフルオロポリエーテル基を表す。) で表されるフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。上記フルオロビニルエーテルは、 R_f^4 の炭素数が1~3のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0046】

上記含フッ素エチレン性単量体は、パーハロエチレン性単量体、特にパーフルオロエチレン性単量体であることが好ましく、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ であることがより好ましい。上記含フッ素エチレン性単量体としては、1種又は2種以上を用いることができる。

【0047】

上記含フッ素エチレン性単量体以外にも、更に、上記含フッ素ポリマーに種々の機能を付与するために、含フッ素ポリマーとしての基本的な性能を損なわない範囲で、その他の共重合可能な単量体を添加してもよい。上記その他の共重合可能なモノマーとしては特に限定されず、例えば、重合速度の制御、ポリマー組成の制御、弾性率等の機械的物性の制御、架橋サイトの導入等の目的に応じて共重合可能なモノマーのなかから適宜選択され、パーフルオロビニルエーテル等の不飽和結合を2つ以上有するモノマー、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 等のシアノ基を含有するモノマー等が挙げられる。

【0048】

上記含フッ素ポリマー前駆体は、フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率が5~40モル%であるものが好ましい。5モル%未満であると、上述の酸処理工程を経て、又は、上述の酸処理工程とアルカリ処理工程とを経て得られる含フッ素ポリマーの電解質としての性能が低下する場合があります。40モル%を超えると、上記含フッ素ポリマーを用いて得られる膜の機械的強度が不十分になる場合がある。上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率は、上記一般式(I)におけるAの存在比率が含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子の粒子内部よりも粒子表面の方が大きい場合、含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子の粒子表面において上記範囲である必要がある。

上記「粒子内部」とは、粒子の全質量のうち中心の50質量%を占める部分を意味する。

上記「粒子表面」とは、粒子のうち、上記粒子内部を除く部分を意味する。

【0049】

本明細書において、上記「フルオロビニルエーテル誘導体単位」とは、上記含フッ素ポリマー前駆体の分子構造上の一部分であって、フルオロビニルエーテル誘導体に由来する部分を意味する。

10

20

30

40

50

上記「フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率」は、含フッ素ポリマー前駆体の分子における全単量体単位が由来する単量体のモル数に占める、フルオロビニルエーテル誘導体単位が由来するフルオロビニルエーテル誘導体のモル数の割合である。上記「全単量体単位」は、上記含フッ素ポリマー前駆体の分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。上記「全単量体単位が由来する単量体」は、従って、上記含フッ素ポリマー前駆体をなすこととなった単量体全量である。

上記フルオロビニルエーテル誘導体単位の含有率は、赤外吸収スペクトル分析〔IR〕、又は、300℃における溶融NMRを用いて得られる値である。

【0050】

上記フルオロビニルエーテル誘導体を重合させる重合反応は、乳化重合であることが好ましい。上記乳化重合において、乳化させる方法としては、従来の乳化重合に通常用いられている乳化剤（以下、「既存乳化剤」という。）を用いて乳化させる方法であってもよいし、乳化作用を持つものであって、上記既存乳化剤とは異なるもの（以下、「乳化作用剤」という。）を既存乳化剤の代わりに用いて乳化させる方法であってもよいし、既存乳化剤と乳化作用剤との両方を用いて乳化させる方法であってもよい。本明細書において、本発明の含フッ素ポリマー部酸体製造方法についての「乳化重合」とは、水系反応媒体中において、既存乳化剤及び／又は乳化作用剤を用いて行う重合を意味する。

本明細書において、上記「水系反応媒体」とは、上記重合において用いられる水からなる媒体であって、水そのもの、又は、水に有機媒体を溶解若しくは分散させてなる媒体を意味する。上記水系反応媒体は、上記有機媒体を含まないものが好ましく、上記有機媒体を含むものであってもごく微量であることが好ましい。

【0051】

上記既存乳化剤としては、従来の乳化重合に通常乳化剤として用いられているものであれば特に限定されず、例えばパーフルオロオクタン酸アンモニウム〔 $C_7F_{15}COONH_4$ 〕等が挙げられる。上記乳化作用剤としては、 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3Na$ 等の重合反応に関与してポリマー乳化剤を与え得るスルホン酸塩等が挙げられる。上記乳化重合に用いる上記既存乳化剤及び／又は乳化作用剤は、一般に、水系反応媒体の0.01～10質量％使用する。

【0052】

上記乳化作用剤としては、上述のフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。上記フルオロビニルエーテル誘導体を用いた場合、水系反応媒体は既存乳化剤を有さなくても乳化することができるので、乳化重合後に従来のように既存乳化剤を除去する必要がない。上記フルオロビニルエーテル誘導体は、乳化重合において乳化作用を有するとともに、エチレン性化合物であるので、重合反応における単量体として付加させ、含フッ素ポリマー前駆体の分子構造上の少なくとも一部となるように重合させることができる。上記フルオロビニルエーテル誘導体を重合して得られる含フッ素ポリマー前駆体もまた、乳化作用を有することができる。

【0053】

上記乳化重合は、既存乳化剤を用いてもよいし、既存乳化剤を用いずに乳化作用剤を用いてもよいが、重合反応後に乳化剤を除去する必要がなく、また、上記フルオロビニルエーテル誘導体を用いる場合は、更に、乳化作用を有するものを単量体として用いることができ、効率的である点から、既存乳化剤を用いずに乳化作用剤を用いることが好ましい。上記乳化重合は、重合条件によっては、得られる含フッ素ポリマー前駆体の粒子数が低下して粒子径が大きくなり、上記酸を添加する前に行う限外過において限外過膜に負荷がかかる場合があり、また、製膜の際に膜が不均質になる場合があるので、上記乳化重合は、既存乳化剤を用いることが好ましい場合もある。また、粒子数を増やすためには、多量の乳化剤を用いて重合し得られたディスパージョンを希釈し、引き続き重合を継続する、いわゆる「シード重合」を行うことができる。

【0054】

上記重合反応は、上記乳化作用剤を用いることができること以外は、通常の方法に従うこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0055】

上記重合反応は、重合開始剤を用いて行ってもよい。上記重合開始剤としては特に限定されず、通常、フルオロポリマーの重合に用いられているものであればよく、例えば有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。特に、過硫酸アンモニウム〔APS〕を用いることが好ましい。上記重合開始剤の添加量としては、重合反応に使用する全ての単量体の合計の0.01～1質量%であることが好ましい。

【0056】

上記重合反応における水系反応媒体のPHとしては、4～7であることが好ましい。PHが上記範囲内であると、重合反応が円滑に進行し、また、重合反応中のフルオロビニルエーテル誘導体及び／又は含フッ素ポリマー前駆体が有する $-SO_3X^1$ 並びに／若しくは $-COOZ^1$ の加水分解を最小限に抑えることができる。

【0057】

上記含フッ素ポリマー分散体製造方法により製造された含フッ素ポリマー分散体もまた、本発明の一つである。

上記含フッ素ポリマー分散体は、上述のように、含フッ素ポリマーからなる微粒子が水系分散媒に分散されてなるものである。

本明細書において、上記「水系分散媒」は、上記含フッ素ポリマー分散体の分散媒のうち、水を含むものである。上記水系分散媒としては、水からなるものであれば、水とともに更に水溶性の有機溶剤からなるものであってもよい。上記水系分散媒は、水系の分散体に通常用いられる界面活性剤、安定剤等の添加剤を有するものであってもよい。

上記水系分散媒は、水含有率が10～100質量%であることが好ましい。10質量%未満であると、分散性が悪化しやすく環境及び人体への影響の点でも好ましくない。より好ましい下限は40質量%である。

【0058】

上記含フッ素ポリマーは、上述の酸処理工程を行うことにより得られたものである場合、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基、即ち、酸型基を有するものであり、酸処理工程の後に上述のアルカリ工程を行うことにより得られたものである場合、 $-SO_3M^3$ 、／、若しくは $-SO_3NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ 、及び／又は、 $-COOM^3$ 、／、若しくは $-COONR^9R^{10}R^{11}R^{12}$ 、即ち、酸塩型変換基を有するものである。

【0059】

上記酸型基及び酸塩型変換基は、含フッ素ポリマーからなる微粒子の粒子表面における存在比率が粒子内部における存在比率よりも大きいことが好ましく、特に、得られる含フッ素ポリマーをイオン交換樹脂等に用いる場合は、粒子表面における存在比率が大きいことが望ましい。上記酸型基及び酸塩型変換基の粒子表面における存在比率が粒子内部よりも大きいと、分散安定性を向上することができる。

含フッ素ポリマーからなる微粒子の粒子表面における上記酸型基及び酸塩型変換基の存在比率が粒子内部における存在比率よりも大きい粒子は、例えば、本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法において、乳化重合より上述のフルオロビニルエーテル誘導体を重合させ、この際、いわゆる「コア／シェル」の技術を用いて得ることが可能である。即ち、上記酸型基及び酸塩型変換基を有するフルオロビニルエーテル誘導体の供給比率を重合初期よりも重合後期に大きくすることにより得ることができる。

上記「粒子内部」は、上述の含フッ素ポリマー前駆体からなる微粒子と同様、含フッ素ポリマーからなる微粒子の全質量のうち中心の50質量%を占める部分であり、上記「粒子表面」は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、上記粒子内部を除く部分である。

【0060】

上記含フッ素ポリマー分散体に含まれる上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の固形分質量は、上記含フッ素ポリマー分散体の合計質量の2～80質量%が好ましい。上記含フッ素ポリマー分散体中の含フッ素ポリマーからなる微粒子の量は、通常、上記含フッ素ポリマー分散体中の固形分質量に相当する。含フッ素ポリマー分散体中の含フッ素ポリマーが

らなる微粒子の含有量が2質量%未満であると、水系分散媒の量が多くなり製膜に用いた場合、生産性が低下する場合がある。一方、80質量%を超えると、粘度が高くなり取り扱いが困難になりやすい。より好ましい下限は、5質量%、より好ましい上限は、60質量%である。

【0061】

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、実質的に球形である含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含むものであることが好ましい。

本明細書において、上記「含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含む」とは、含フッ素ポリマーからなる微粒子の25質量%以上が含フッ素ポリマー球形微粒子であることを意味する。

【0062】

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の粒子形状は、アスペクト比を目安にすることができ。

本明細書において、上記「実質的に球形である」とは、アスペクト比が3以下であることを意味する。通常、アスペクト比が1に近づくほど球形に近くなる。上記含フッ素ポリマーからなる微粒子のアスペクト比は、3以下であることが好ましい。より好ましい上限は、2であり、更に好ましい上限は、1.5である。

一般に、ポリマー微粒子の粒子形状に異方性があると、上記ポリマー微粒子の分散体は高粘度になりやすく、上記ポリマー微粒子の分散体が高粘度であると、分散体中のポリマー微粒子の濃度を高くすることが困難になることから好ましくない。

【0063】

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子が、実質的に球形である含フッ素ポリマー球形微粒子を25質量%以上含むものであると、例えば、含フッ素ポリマー分散体の粘度を、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の形状が実質的に球形でない場合に比べて、低くすることが可能であり、含フッ素ポリマー分散体の固形分濃度を高くすることができ、ひいてはキャスト製膜等の方法によって製膜する際、高い生産性を実現することが可能である。

【0064】

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、含フッ素ポリマー球形微粒子を50質量%以上含むものであることがより好ましい。

含フッ素ポリマー球形微粒子を上記範囲内の含有率で有する含フッ素ポリマー分散体は、乳化重合により得たディスパーションから調製することにより得ることができる。乳化重合により得たディスパーションから含フッ素ポリマー球形微粒子が90質量%以上のものも得ることができる。本発明の含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマー球形微粒子を比較的高い含有率で有する分散体に、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、実質的に球形ではない微粒子を配合して目的に応じた性能を発揮するよう調整することも可能である。

【0065】

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、平均粒子径が10nm以上であるものが好ましい。10nm未満であると、電極材料として使用する場合において、活性点を被覆してしまい良好な電池特性が得られない場合がある。

上記平均粒子径は、上記範囲内であれば、含フッ素ポリマー分散体の安定性や含フッ素ポリマー前駆体の作りやすさという点から、上限を例えば300nmとすることができ、300nmを超えるものであっても電池特性に大きく影響を与えるものではない。

上記含フッ素ポリマーからなる微粒子は、平均粒子径が10～300nmであるものがより好ましい。平均粒子径の更に好ましい下限は、30nmであり、更に好ましい上限は、160nmである。

【0066】

上述のアスペクト比と平均粒子径とは、走査型若しくは透過型の電子顕微鏡、原子間力顕微鏡等で、上記含フッ素ポリマー分散体をガラス板に塗布したのち水系分散媒を除去して得られた上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の集合体を観測し、得られた画像上の20

10

20

30

40

50

個以上の微粒子について測定した長軸及び短軸の長さの比（長軸／短軸）を上記アスペクト比、長軸及び短軸の長さの平均値を後述の平均粒子径としてそれぞれ得ることができる。

【0067】

上記含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、平均粒子径が10nm以上である含フッ素球形微粒子を25質量%以上含むものであることが好ましい。

上記含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、平均粒子径が10～300nmである含フッ素球形微粒子を25質量%以上含むものであることがより好ましい。

上記含フッ素ポリマー分散体は、含フッ素ポリマーからなる微粒子のうち、平均粒子径が30～160nmである含フッ素球形微粒子を25質量%以上含むものであることが更に好ましい。

【0068】

本発明の含フッ素ポリマー分散体は、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子のほか、必要に応じて、添加剤を添加してなるものであってよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔FEP〕、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体〔PFA〕等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート〔PET〕等の熱可塑性樹脂；ポリアミド、ポリイミド等の熱硬化性樹脂；他のイオン交換樹脂等の微粉末；アルミナ、シリカ、ジルコニア、カーボン等の無機材料の微粉末等が挙げられる。

【0069】

本発明の含フッ素ポリマー分散体は、必要に応じて上述の水系分散媒とは異なる液状媒体を配合して、後述する多孔性支持体中含浸させて製膜したり、キャスト製膜したりして、膜形成用途に好適に用いることができる。本発明の含フッ素ポリマー分散体は、また、必要に応じてポリエチレングリコール等を配合して、厚膜を形成する用途に用いることもできる。

上記液状媒体は、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子を濡らし得る液体である。上記液状媒体は室温で液体であることが好ましい。

上記液状媒体としては、上記含フッ素ポリマーからなる微粒子の良好な分散性が望まれる場合には、例えば、アルコール類；N-メチルピロリドン〔NMP〕等の含窒素溶剤；アセトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ジグライム、テトラヒドロフラン〔THF〕等の極性エーテル類；ジエチレンカーボネート等の炭酸エステル類等の極性を有する有機溶剤が挙げられ、これらのなかから1種又は2種以上を混合して用いることができる。上記液状媒体は、上述の水系分散媒における水溶性有機溶剤を含み得る概念である。上記液状媒体は、厚膜を形成する用途に用いる場合、上記含フッ素結晶性ポリマー分散体にポリエチレングリコール等のポリオキシエチレン類を配合してなるものであってもよい。

【0070】

上記アルコール類は、キャスト製膜、含浸等により膜状に成形する目的において、レベリング性を改善するために用いることができる。

上記アルコール類としては特に限定されず、通常、膜形成のためにポリマー分散体に配合するものであればよく、例えば、炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のフッ素原子により置換されていてもよいアルカノールが挙げられ、上記アルカノールは、炭素数1～8のものが好ましい。このようなアルカノールとしては特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、テトラフルオロプロパノール等が挙げられる。

【0071】

本発明の膜形成用分散体組成物は、上記含フッ素ポリマー分散体と、メタノール、エタノール

10

20

30

40

50

ール、フロバノール及びテトラフルオロフロバノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールとからなるものである。上記アルコールは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0072】

上記アルコールの添加量は、上記含フッ素ポリマー分散体に対して10～80容量%であることが好ましい。アルコールを上記範囲の量で添加することにより、上記膜形成用分散体組成物の表面張力を調整することができ、上記膜形成用分散体組成物を用いて後述するように膜を形成する場合に、均質な膜を得ることができる。

【0073】

上記膜形成用分散体組成物は、上記膜形成用分散体組成物の製膜性等の特性を損なわない範囲で、上記含フッ素ポリマー分散体及び上記アルコール以外のその他の成分を含有していてもよい。上記その他の成分としては、例えば上記アルコール以外のその他のアルコール、造膜補助剤、後述する活性物質等が挙げられる。

【0074】

上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物は、膜の形成に好適に用いることができる。本明細書において、上記「膜」は、いわゆる薄膜を含む膜であり、フィルム、シート等をも含む概念である。上記膜は、例えばキャスト製膜、含浸、コーティング等により得られる膜であってもよく、製膜時に用いる基材、多孔性支持体等は含まない。

【0075】

本発明の膜は、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物を用いてキャスト製膜を行うことにより得られたものである。上記「キャスト製膜」とは、通常、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物をガラス等の基材の表面に塗布し、常温下及び／又は加熱下で乾燥し、必要に応じて水中に浸漬して基材の表面から剥離することにより薄膜を得ることをいう。含フッ素ポリマー分散体又は膜形成用分散体組成物を塗布して得られる膜は、上記乾燥を常温下でのみ行うと、水等に容易に溶解することがあるので、少なくとも加熱下で乾燥を行うことが好ましい。なお、本明細書において、「常温下」は、30℃付近の温度であり、「加熱下」は、含フッ素ポリマーの融点以上の温度であり、通常、80～400℃の温度である。上記乾燥の温度は、200℃以上であることが好ましい。

【0076】

本発明の膜は、また、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物を多孔性支持体に含浸させたのち、液状媒体を除去することにより得られたものである。液状媒体は、通常、常温下及び／又は加熱下で乾燥することにより除去することができる。上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物を含浸して得られる膜は、上記乾燥を常温下のみのみ行った場合、水等に容易に溶解することがあるので、少なくとも加熱下で乾燥を行うことが好ましい。上記含浸における「加熱下で乾燥」は、含フッ素ポリマーの融点以上の温度、例えば、200～350℃で行うことができる。

【0077】

上記多孔性支持体は、多孔構造を有するものであれば特に限定されず、有機又は無機の材料の何れでもよく、例えばグラスウール、セラミック、アルミナ、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕製多孔フィルム、カーボン、不織布、各種ポリマーからなるもの等が挙げられる。

【0078】

上述したキャスト製膜を行うことにより得られた膜及び多孔性支持体に形成された膜の膜厚としては、5～50μmであることが好ましい。5μm未満であると、膜の機械的強度が不十分であり、50μmを超えると、例えば後述する固体高分子電解質型燃料電池に用いた場合、燃料電池としての性能が低下することがあるので好ましくない。

【0079】

本発明の活性物質固定体は、含フッ素ポリマーと活性物質とからなるものであって、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物と、上記活性物質とからなる液状

10

20

30

40

50

組成物を基材に塗装することにより得られたものである。上記液状組成物を基材に塗装することにより、上記含フッ素ポリマー及び活性物質が基材上に固定される。

【0080】

上記活性物質としては上記活性物質固定体において活性を有し得るものであれば特に限定されず、本発明の活性物質固定体の目的に応じて適宜選択されるが、例えば触媒を好適に用いることができる場合がある。

上記触媒としては、電極触媒として通常使用されるものであれば特に限定されず、例えば、白金、ルテニウム等を含有する金属；1種類以上の金属からなる中心金属をもつ有機金属錯体であって、その中心金属の少なくとも1つが白金又はルテニウムである有機金属錯体等が挙げられる。上記白金、ルテニウム等を含有する金属としては、ルテニウムを含有する金属、例えば、ルテニウム単体等であってもよいが、白金を含有する金属が好ましく、上記白金を含有する金属としては特に限定されず、例えば、白金の単体（白金黒）；白金-ルテニウム合金等が挙げられる。上記触媒は、通常、シリカ、アルミナ、カーボン等の担体上に担持させて用いる。

【0081】

上記液状組成物は、少なくとも、上記含フッ素ポリマー分散体又は上記膜形成用分散体組成物と、上記活性物質とからなるものであり、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。上記その他の成分としては、例えば造膜補助剤等が挙げられる。

【0082】

上記基材としては特に限定されず、例えば上述した多孔性支持体、樹脂成形体、金属板等が挙げられ、燃料電池等に用いられる電解質膜、多孔性カーボン電極等が好ましい。上記電解質膜としては、フルオロポリマーからなるものが好ましく、上記含フッ素ポリマーからなるものであってもよい。

【0083】

上記「液状組成物を基材に塗装する」ことは、上記液状組成物を上記基材に塗布し、必要に応じて乾燥し、通常更に含フッ素ポリマーの融点以上の温度で加熱することよりなる。上記加熱の条件は含フッ素ポリマーと活性物質とを基材上に固定することができるものであれば特に限定されないが、例えば200～350℃で数分間、例えば2～30分間加熱することが好ましい。

【0084】

本発明の電解質膜は、上記活性物質固定体を有するものである。上記電解質膜は、活性物質固定体の性質を妨げない範囲であれば、上記活性物質固定体以外のその他の物質を含むものであってよい。

【0085】

本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものである。上記固体高分子電解質型燃料電池は、上記電解質膜を有するものであれば特に限定されず、通常、固体高分子電解質型燃料電池を構成する電極、ガス等の構成成分を含むものであってよい。

【0086】

上述した膜形成用分散体組成物、キャスト製膜を行うことにより得られた膜、多孔性支持体上に形成された膜、活性物質固定体、電解質膜又は固体高分子電解質型燃料電池は、何れも、 $-SO_3H$ 及び／若しくは $-COOH$ を有する含フッ素ポリマー、又は、 $-SO_3X^2$ 及び／若しくは $-COOX^2$ を有する含フッ素ポリマーを用いてなるものであるが、 $-SO_3H$ を有する含フッ素ポリマー、又は、 $-SO_3X^2$ を有する含フッ素ポリマーを用いてなるものであることが好ましい。

【0087】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

合成例1

(1.1) 温度計鞘管、ガス導入管を備えた5Lのステンレス製耐圧反応槽に純水2L、

10

20

30

40

50

過硫酸アンモニウム〔APS〕0.1g、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 60g、1,4-ジヨードパーフルオロブタン0.6gを入れ、しながら内部空間をヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕を用いて微加圧と真空との繰り返しにより置換した。次いで、HFPガスを用いて内圧が0.15MPaとなるまで加圧し、次にテトラフルオロエチレン〔TFE〕を用いて内圧が1MPaとなるまで加圧した後、60℃まで昇温し、重合反応を開始した。重合反応を開始してから30分後に内圧が1.15MPaに達し、すぐに圧力降下が始まったので、内圧が0.1MPa低下した後20℃以下まで降温し、放圧していったん重合反応を停止した。得られた生成物は透明な含フッ素ポリマーディスパーションであった。

【0088】

(1.2) 工程(1.1)で得られた含フッ素ポリマーディスパーションに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 80g、APS 0.05gを添加し、PHを7.5に調整後、しながら内部空間をヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕を用いて微加圧と真空との繰り返しにより置換した。次いで、HFPガスを用いて内圧が0.3MPaとなるまで加圧し、次にテトラフルオロエチレン〔TFE〕を用いて内圧が1MPaとなるまで加圧した後、60℃まで昇温し、重合反応を開始した。60℃に昇温した後、直ちに圧力降下が始まったので、8時間後に内圧が0.16MPa低下した時点で重合を停止したところ、無色透明の含フッ素ポリマーディスパーションが得られた。

【0089】

(1.3) 工程(1.2)で得られた含フッ素ポリマーディスパーションに $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 50g、APS 0.1gを添加する以外は工程(1.2)と同様の操作を2回繰り返し、16時間後に重合を終了して無色透明の含フッ素ポリマーディスパーション2160gを得た。

【0090】

(1.4) 工程(1.3)で得られた含フッ素ポリマーディスパーションについて、その一部をとり、含フッ素ポリマーディスパーションから水分を蒸発させた後充分に乾燥し、アセトンを用いて未反応の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ モノマーを溶解回収した。この物質収支により含フッ素ポリマーの得量と含フッ素ポリマー中の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ モノマー含有量を算出すると、各々157g及び25.7mol%であった。

【0091】

(1.5) 工程(1.3)で得られた含フッ素ポリマーディスパーション330gを純水で3倍に希釈して反応槽に仕込み、APS 0.1gを添加し、工程(1.1)と同様の操作で内部空間をHFPガスで置換後、0.45MPaに加圧し、更にTFEガスを用いて内圧が0.9MPaとなるまで昇圧し、60℃に昇温したところ直ちに圧力降下が始まった。4時間後に内圧が0.06MPa低下したところで、20℃に降温、放圧して重合反応を終了した。得られた生成物は、若干白濁した半透明な含フッ素ポリマーディスパーションであった。

【0092】

実施例1

(2.1) 合成例1で得られた含フッ素ポリマーディスパーションを純水を用いて10質量%に希釈し、得られたディスパーション500mlを、チューブポンプを用いて限外過ユニット(商品名:ミリタン、ミリポア社製)に通じ、未反応のモノマーと不純物を水と共に排出させた。水が排出されることによりディスパーションが濃縮されるので、ディスパーションに適宜純水を添加した。20分間処理を行い、100mlの含フッ素ポリマーディスパーション精製液を得た。

【0093】

(2.2) 得られた含フッ素ポリマーディスパーション精製液について、 $^1\text{F-NMR}$ で測定することにより、未反応のモノマーはほぼ完全に除去されていることが分かった。

【0094】

10

20

30

40

50

(2.3) 得られた含フッ素ポリマーディスパーション精製液に2規定の塩酸を滴下してPHを2以下に保持し、純水を追加して処理液量を保持しながら限外 過ユニットの運転を40分間継続し、更に10分間純水のみで循環して、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーディスパーションを得た。

【0095】

(2.4) 工程(2.3)で得られたスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーディスパーションを用いてキャスト膜を作製し、得られたキャスト膜について赤外線吸収スペクトル測定及び中和滴定を行うことにより、ディスパーション中の含フッ素ポリマーの95%以上がスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーに変換していることが確認された。

10

【0096】

(2.5) このスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーディスパーションに1規定のNaOH水溶液をPHが12になるよう添加し、50℃で1時間 処理した後、これを工程(2.3)と同様に限外 過処理して-SO₃Na基を有する含フッ素ポリマーディスパーションを得た。

【0097】

実施例2

1規定のNaOH水溶液の代わりに1規定のN(CH₃)₄OH水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして、-SO₃N(CH₃)₄基を有する含フッ素ポリマーディスパーションを得た。

20

【0098】

【発明の効果】

本発明の含フッ素ポリマー分散体製造方法は、上述の構成を有するので、酸塩型基を有する含フッ素ポリマー前駆体に水系の分散体中で酸処理及びアルカリ処理を行うことにより含フッ素ポリマー分散体を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 J 5/18
 C 0 8 K 5/05
 C 0 8 L 27/12
 C 0 9 D 127/00
 C 0 9 D 127/12
 C 0 9 D 127/18
 C 0 9 D 129/10
 C 0 9 D 201/02
 H 0 1 M 4/86
 H 0 1 M 8/10

C 0 8 J 5/18
 C 0 8 K 5/05
 C 0 8 L 27/12
 C 0 9 D 127/00
 C 0 9 D 127/12
 C 0 9 D 127/18
 C 0 9 D 129/10
 C 0 9 D 201/02
 H 0 1 M 4/86
 H 0 1 M 8/10

C E R

5 H 0 1 8
 5 H 0 2 6

H

(72)発明者 荒瀬 琢也

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

F ターム(参考) 4D006 GA06 KA03 KA17 KA72 KB30 KD11 KE15R KE30Q PA01 PA03

PB20 PB70 PC80

4F071 AA06 AA26 AA30 AH02 AH12 BA04 BB02 BC01

4J002 BD13X BD14X BD15X BD16X BE00W FD010 GD00 GD05 GQ00 GQ01

HA08

4J038 CD091 CD121 CE051 GA12 GA13 GA16 JA19 MA07

4J100 AC22Q AC23Q AC24Q AC26Q AC27Q AC31Q AC42Q AE38P AE38R AE39P

AE39Q BA02P BA15P BA17P BA32P BA40R BA55P BA56P BB00P BB10P

BB10R BB12P BB17P BB18P CA01 CA04 CA31 EA06 HA31 HA55

HA61 HB25 HB39 HB52 HB58 HC27 HC47 HE12 JA16 JA43

JA44

5H018 AA06 AS01 BB08 EE03 EE18

5H026 AA06 BB03 BB04 BB08 CX05 EE19